

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-108540

⑬ Int.Cl.⁴

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

識別記号

厅内整理番号

B-8421-5D
V-7265-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑮ 特願 昭61-255310

⑯ 出願 昭61(1986)10月27日

⑰ 発明者 新海 正博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 テイーディーケイ株式会社内

⑱ 出願人 テイーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑲ 代理人 弁理士 石井 陽一

明細書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

ポリカーボネート樹脂基板上に、0.06～0.2μmの厚さのケイ素複合物のコロイド粒子分散液の塗膜からなる下地層を有し、この下地層の上に、色素または色素組成物からなる記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

先行技術とその問題点

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しぱッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による現像処理が不要である等の点でヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その一例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を溶解、除去等して、ピットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このピットにより情報を記録し、このピットを読み出し光で検出して読み出しを行うピット形成タイプのものがある。

このようなピット形成タイプの媒体、特にそのうち、装置を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、T₀を主体とする材料を記録層とするものが大半をし

めている。

また、近年、Te系材料が有害であること、そして、より高感度化する必要があること、より製造コストを安価にする必要があることから、Te系にかえ、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している（特願昭59-19715号等）。

このような色素等の記録層を有するピット形成タイプの光記録媒体では、感度およびS/N比の低下を防止するために、いわゆるエアーサンドイッチ構造とすることが好ましい。

さらに、これらの色素を含む記録層を基板上に形成して、記録・再生を行う場合、通常、基板の裏面側から書き込み光および読み出し光を照射して記録・再生を行う。

しかし、基板としてポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の透明樹脂製の基板を用いる場合、記録層の塗布後層の際の塗布溶媒により樹脂基板表面がおかされ、記録層の反射率が低い範囲とされている上記塗膜の厚さ0.005～0.05μmでは、以下のような問題点があることが判明した。

上記下地層塗膜の厚さが0.005～0.01μm程度の場合には、上記の耐溶剤性が不十分であり、十分な反射率が得られない。

そこで、膜厚を0.01～0.05μm程度として、耐溶剤性をあげようとすると、書き込みの際基板が熱によって損傷をうけ基板にもピットが形成されてしまい、ジッターが増加して安定な出力が得られない。

II 発明の目的

本発明の目的は、反射率が高く再生出力およびS/N比が高く、ピット形状が安定でジッターが少なく安定した再生出力が得られ、トラッキングエラー信号が大きくトラッキング制御が安定に行える光記録媒体を提供することにある。

し、読み出しのS/N比が十分高くとれないという欠点がある。

また、長期保存に際し、色素その他の添加物が基板樹脂中へ溶解・拡散してしまい、反射率が低下してしまうようなおそれがある。

さらには、書き込みにより、基板が熱によってへこんでしまうなど損傷をうけ、これによつてもS/N比が低下し、ジッターも増大する。

また、消去後のノイズが増大する。

これに対し、本発明者らは、基板上に下地層として、ケイ素系総合物のコロイド粒子分散液の塗膜を用いる旨を提案している（特願昭59-60233号）。

これにより基板がアクリル樹脂の場合は上記不都合が改善されるものである。

ところで、基板材質としては、基板のソリ（吸湿性）、耐熱性等の点で、アクリル樹脂よりもポリカーボネート樹脂が好ましい。

しかし、基板としてポリカーボネート樹脂を用いると、特願昭59-60233号で好まし

III 発明の開示

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂基板上に、0.06～0.2μmの厚さのケイ素総合物のコロイド粒子分散液の塗膜からなる下地層を有し、この下地層の上に、色素または色素組成物からなる記録層を有することを特徴とする光記録媒体である。

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の一例として、第1図に片面記録タイプの光記録ディスクを示す。

光記録ディスク1は、ディスク状の基板31上に、下地層5および記録層6を有する光記録部分2と、保護板35とを有する。

この場合、用いる基板31はポリカーボネート樹脂製で、中央に回転軸が嵌入する孔部を行

するディスク状をなす。

そして、ポリカーボネート樹脂は書き込みおよび読み出し光に対し実質的に透明であるので、書き込みおよび読み出しを基板裏面側から行うことができ、感度、S/N比等の点で有利であり、また、ほこり対策等の実装上の点でも有利である。

本発明に使用するポリカーボネート樹脂としては、脂肪族ポリカーボネート、芳香族-脂肪族ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネートのいずれであってもよいが、特に芳香族ポリカーボネート樹脂であることが好ましい。これらのうちでは融点、結晶性、とり扱い等の点でビスフェノールからのポリカーボネート樹脂が好ましい。なかでもビスフェノールAタイプのポリカーボネート樹脂は最も好ましく用いられる。

また、ポリカーボネート樹脂の数平均分子量は、10,000～15,000程度であることが好ましい。

ラッキングの制御信号は大きくなる。

また、保護板35は、基板31と同材質でよい。また、保護板35は不透明であってもよい。

このような基板、保護板の少なくとも一方の外周部および/または内周部に基板一体用の複数の突起が設けられていてよい。また、スペーサーとしての連結部材により、一体化を行ってもよい。

第1図では、保護板35の内周部および外周部に複数の突起71、75を設け、この突起を介して一体化している。

このような基板31上には、下地層5および記録層6が塗設される。

下地層5は、ケイ素系縮合物のコロイド粒子分散液の塗膜からなる。

ケイ素系縮合物のコロイド粒子は、ハロゲン化ケイ素、特に四塩化ケイ素、ないしアルキルケイ酸、特に四低級アルキル(メチル、エチル)ケイ酸の加水分解縮合物が好適である。

このような基板31の記録層6形成面には、トラッキング用の溝が形成されることが好ましい。

溝の深さは、 $\lambda/8n$ 程度、特に $\lambda/7n$ ～ $\lambda/12n$ (ここに、nは基板の屈折率である)とされている。また、溝の巾は、トラック巾程度とされる。

このような基板31上への溝形成は樹脂の射出成形法により行ってよく、また2P法により行ってよい。

2P法の場合、前記の各種樹脂の平坦基板上にフォトポリマーを所定厚みに塗布し、これにスタンパーを押圧して紫外線硬化させ溝を形成するものである。

そして、この溝の凹部または凸部に位置する記録層6を記録トラック部として、書き込み光および読み出し光を基板裏面側から照射することが好ましい。

このように構成することにより、書き込み感度と読み出しのS/N比が向上し、しかもト

そして、コロイド粒子径は、30～100nm、特に50～80nmとされる。

また、分散媒としては、アルコール、特に1価の脂肪族アルコール、あるいは酢酸アルキル、あるいはこれらと芳香族炭化水素との混合溶媒等が用いられる。

また、加水分解のためには、必要に応じ塩酸等の鉱酸が添加される。

そして、必要に応じエチレングリコール等の安定剤や界面活性剤等が添加される。

このようなコロイド粒子分散液の一例としては、特公昭31-6533号に記載された四塩化ケイ素(SiCl₄)と1価の脂肪族アルコールとを酢酸アルキルエステル中に溶解させたものがある。そして、この塗膜からなる表面コート層である下地層5が形成された基板31の反対面上に記録層6が塗設される。

また、特公昭36-4740号に記載された四アルキルケイ酸と1価の脂肪族アルコール、酢酸アルキルおよび塩酸よりなる溶液に、1～

20wt%のエチレングリコールを添加したものでもよい。

さらには、特公昭45-35435号に記載された四低級アルキルケイ酸のアルコール溶液でもよい。

このような場合、使用する1種の脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、変性アルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールあるいはそれらの混合物。

酢酸アルキルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸ブチルあるいはこれらの混合物を用い、

塩酸としては塩酸、硫酸等で、普通工業的に用いられているものを用いればよい。

なお、これらの分散液の塗布は、常法に従い、スピナーコート等の塗布にすればよい。

そして、乾燥は、40~80℃にて、20分~2時間程度行えばよい。

系、アントラキノン系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ビリリウムないしチアビリリウム盐系等が好ましい。

また、色素組成物を記録層とする場合、ニトロセルロース等の自己酸化性の樹脂や、ポリスチレン、ナイロン等の熱可塑性樹脂を含有させることができる。また、色素の酸化劣化を防止するため、クエンチャーを含有させることもできる。さらには、この他の添加剤を含有させてもよい。

このような場合、特に好ましくは、インドレン系のシアニン色素とビスフェニルジオール系等のクエンチャーとの混合物が好ましい。

またこれらを色素のカチオンと、クエンチャーのアニオンとのイオン結合体として用いるのも好ましい。

記録層の設層は、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の溶媒を用いてスピナーコート等の塗布を行えばよい。

このようにして形成される塗膜は、水酸基を一部有することのある酸化ケイ素塗膜である。

下地層5の厚さは、0.06~0.2μmとする。

下地層5の厚さが0.2μmをこえると、ブリググループが埋没してしまいキャッシング信号が小さくなり、0.06μm未満では、ジッターが少なくしかも耐溶剤性が良好な媒体は得られない。

本発明の記録層6としては、種々のものであってよい。ただ、本発明では色素単独からなるか、色素組成物からなることが好ましい。

用いる色素としては、書き込み光および読み出し光の波長に応じ、これを有効に吸収するもののなかから、適宜決定すればよい。この場合、これらの光源としては、装置を小型化できる点で、半導体レーザーを用いることが好ましいので、色素はシアニン系、フタロシアニン

コート等の塗布を行えばよい。本発明では下地層を設けたことにより耐溶剤性が向上し、最適の溶媒を広範囲の溶媒群から選択して用いることができる。

このような記録層6は、0.01~1.0μmの厚さとすればよい。

なお、記録層の塗布に際し、塗布溶液の粘度は0.5~1.0cp、スピナーコートの回転数は500~1,000rpm程度とする。

なお、キャッシング制御用の溝を設ける場合、記録層の厚さは、0.2μm以下、より好ましくは0.05~0.15μmとすることが好ましい。

このとき、書き込み感度が向上する。また、記録層中の多層反射により、反射率がきわめて高くなり、読み出しのS/N比がきわめて高くなる。そして、記録トラック部と他の領域との厚さの差にもとづく反射率の違いが大きくなり、キャッシング制御が容易となる。

このような記録部分には、記録層の上層を設

層することもできる。

下地層5および記録層6を有する基板31と、保護板35とを突起71、75を介して一体化するには、通常、超音波融着を用いなければならない。

超音波融着を施す場合には、例えば棒状の突起71、75が有効に加熱され、融着効率が良好で、作業性が良好となり、また接着強度も高く、空隙間隔も精度よく制御することができる。

変形が大きく、突起配設密度が高いときは、気密な外周壁が全面に形成されることがある。

また、通気口を隔壁間に形成することもできる。

通気口は、突起間隙に形成される。

また、接着は接着剤を注入することによっても行われる。

また、基板の周縁部にホットメルト樹脂を接着剤として塗布し、その後、両基板を組み合わ

される。

このように形成されたピットは、回転下、基板裏面側から読み出し光を照射して、その反射光を検出することによって検知される。

また、トラッキングの制御を行うには、通常、書き込みおよび読み出しを行いながら、その反射光を分割して、2分割した一対のセンサーに導入する。このとき、ビームスポットが記録トラック部をはずれかけると、溝の段差で位相差による干渉効果による一次光が一方のセンサー側にかたよるので、両センサーの信号を検出して、トラックエラー信号が検出される。

なお、記録層に一旦形成したピットを、光または熱によって消去して、再び書き込みを行うこともできる。

また、書き込みおよび読み出しに用いる光源としては、各種レーザーを用いることができるが、特に半導体レーザーを用いることが好ましい。

せ超音波融着を施した、いわゆる接着と融着との組み合わせを用いて一体化してもよい。

このような複数の棒状突起を形成するには、原盤またはスタンパーの加工を行い、基板成形時に一体成形すればよい。

以上棒状突起による一体化について説明してきたが、この他、公知の種々の一体化構造が可能である。

なお、以上では片面記録の場合について述べてきたが、本発明では、両方の基板に記録層を設ける両面記録の媒体としてもよい。この場合には両方の基板がポリカーボネート樹脂製であり、かつ両方の基板に下地層を設けることが必要である。

V 発明の具体的な作用

本発明の光記録媒体は、通常ディスクとし、回転下、書き込み光を基板裏面側から照射する。これにより、好ましくは溝凹部に位置する記録トラック部にピットがトラック状に形成

VI 発明の具体的な効果

本発明の光記録媒体は、ポリカーボネート樹脂基板の記録層設層裏面側に所定厚のケイ素系化合物のコロイド粒子分散液の塗膜からなる下地層を有する。

そして、この所定厚さの下地層の上から記録層を設層するので、記録層の塗布用溶媒によるポリカーボネート樹脂基板の劣化がきわめて小さくなるので、記録層の反射率の低下が少なく、読み出しのS/N比が格段と向上する。

また、保存による反射率の経時劣化もない。

また、下地層の厚さを所定厚とすることにより、読み込み時の発熱による基板の損傷がなく、ピット形状が安定でジッターの増加を抑制でき、安定した読み出し信号が得られる。

また、トラッキングエラー信号も大きい。

そして、このようなすぐれた効果は、本発明における下地層厚さ0.06~0.2μmにて臨界的に生じるものである。

本発明者らは、本発明の効果を確認するためには、種々の実験を行った。

以下にその一例を示す。

実験例 1

直径 12 cm のポリカーボネート樹脂基板上に、厚さの異なる下地層を設け、この上に記録層を設けて各種媒体を得た。

下地層は、酢酸エチルとエチルアルコールを 10 : 11 の割合で混合し、攪拌しながら徐々に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を酢酸エチルに対し 2 / 25 の割合で添加後、3 ~ 4 日間放置した溶液をローブロバノールでさらに 10 倍希釈した後、基体上に塗布設層、60°C、30 分処理して形成した。

この場合、酸化ケイ素コロイドの粒径は 50 ~ 80 nm であった。

下地層の膜厚は 0.005 ~ 0.25 μm とした。

記録層には、インドレニン系シアニン色素、(1, 3, 3, 1', 3', 3' -ヘキサトリ

メチルインドトリカルボシアニンカチオン) とビスフェニルジチオール系のクエンチャー (ビス(トリクロロフェニルジチオール) N i アニオン) との色素結合体の溶媒としてシクロヘキサン 2. 2 % 溶液を用いて、0.05 μm の厚さに塗布設層した。

以上の試料を用いて下記の測定を行った。

(1) 反射レベル

830 nm で基板裏面側から光ディスクドライブ装置にて溝部をトラッキングし、反射レベルを測定した。

(2) ジッター

EFM - CD 信号を溝部に線速 1. 3 m/s にて記録し、再生 EFM アイバターンのアイ開口部のジッター量を測定した。

(3) トラッキングエラー

光ディスクドライブ装置にて、記録膜面(未記録部)に光を集束させ、トラッキングコントロールを行わない状態で push-pull トラッキングエラー信号の量を測定した。

表 1 に示される結果から、本発明の効果が明らかである。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の光記録ディスクの例を示す切断端面図である。

符号の説明

- 1 …… 光記録ディスク、
- 2 …… 光記録部分、
- 3 1 …… 基板、
- 3 5 …… 保護板、
- 5 …… 下地層、
- 6 …… 記録層、
- 7 1, 7 5 …… 格状突起

FIG. 1

